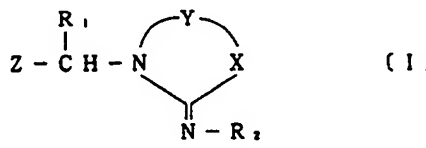




PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07D 213/81, 401/06, 413/06 C07D 413/14, 417/06, 417/14 C07D 401/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/15564 (43) 国際公開日 1992年9月17日(17.09.1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00283 (22) 国際出願日 1992年3月10日(10. 03. 92) (30) 優先権データ 特願平3/70513 1991年3月11日(11. 03. 91) JP 特願平3/190850 1991年7月5日(05. 07. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 石光圭一(ISHIMITSU, Keiichi)(JP/JP) 岸本 孝(KISHIMOTO, Takashi)(JP/JP) 山田靖雄(YAMADA, Yasuo)(JP/JP) 山田富夫(YAMADA, Tomio)(JP/JP) 高草伸生(TAKAKUSA, Nobuo)(JP/JP) 山本敦司(YAMAMOTO, Atsushi)(JP/JP) 満井 順(MITSUI, Jun)(JP/JP) 〒250-02 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 横山吉美, 外(YOKOYAMA, Yoshimi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: NOVEL HETEROCYCLIC COMPOUND (54) 発明の名称 新規なヘテロ環化合物 <div style="text-align: center;"></div> (57) Abstract A compound represented by general formula (I), a process for producing the same, and an insecticide containing the same: wherein Z represents a 5- or 6-membered nitrogenous hetero-cyclic group which may be substituted; X represents carbon, nitrogen, sulfur or oxygen; Y represents CR2, CR, CR2, etc.; R2 represents an electron drawing group except for nitro, cyano and trifluoroacetyl; R1 and R3 to R6 represent each hydrogen, halogen or lower alkyl which may be substituted.</p>		

Best Available Copy

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{Z} - \text{CH} - \text{N} \quad \text{Y} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{X} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} - \text{R}_2 \end{array} \quad [\text{I}]$$
$$\begin{array}{ccccc} & | & & | & & | \\ -O & = & O & - & C \\ & & & & | \\ & & & & R_2 \end{array}$$

R₁ および R₂、~R₃ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよい低級アルキル、を示す。〕で表わされる化合物、その製造方法及び殺虫剤である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MM	ミャンマー
BE	ベルギー	GA	ガボン	MR	モロッコ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MW	マラウイ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NL	オランダ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	NO	ノルウェー
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
CA	カナダ	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	JP	日本	SD	スーダン
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	KR	大韓民国	SN	セネガル
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	SU	スウェーデン
CS	チェコスロバキア	LK	スリランカ	TD	チャド
DE	ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DK	デンマーク	MC	モナコ	US	米国

明 細 書

新 規 な ヘ テ ロ 環 化 合 物

技術分野

本発明は、新規なヘテロ環化合物、その製造方法及び殺虫剤に関する。

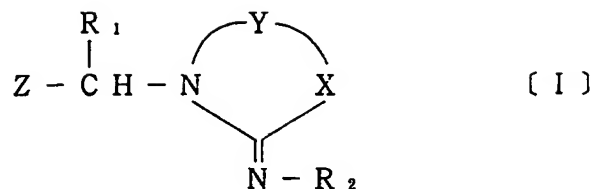
背景技術

多年にわたる殺虫剤の研究開発によって多くの薬剤、例えばパラチオン、マラチオン等の有機リン系殺虫剤、カルバリル、メソミル等のカーバメイト系殺虫剤などが開発され実用化されて来た。これら殺虫剤が農業の生産向上に果たした役割は極めて大きいが近年、これらの殺虫剤の中には残留、蓄積環境汚染等の問題から使用が規制されたり、長期使用の結果として抵抗性害虫を発生せしめたものが出て来ている。従って、これら抵抗性害虫をはじめ各種害虫に卓越した殺虫特性を有し、安全に使用できる新規薬剤の開発が要望されている。

類似構造の化合物を開示したものとして、特開昭 6 3 - 1 5 0 2 7 5、特開平 2 - 2 3 5 8 8 1、特開平 3 - 1 9 0 8 5 9 等が知られている。

本発明の目的は工業的に有利に合成でき効果が確実に安全に使用できる農薬を提供することである。

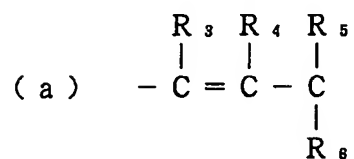
本発明は一般式〔I〕



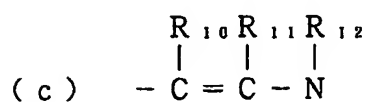
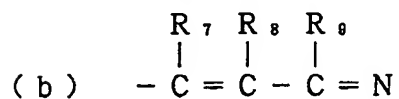
(式中、Zは置換されてもよい窒素含有5もしくは6員のヘテロ環を、

Xは、炭素、窒素、硫黄、酸素原子を示し、

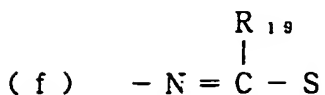
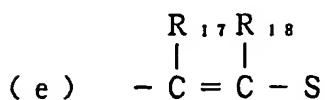
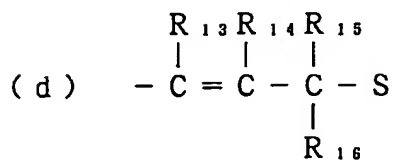
Y は、X が炭素原子のとき、 $-Y-X$ で



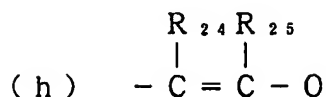
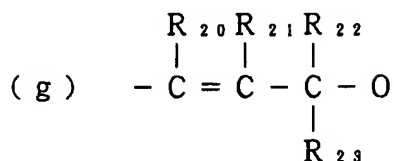
Xが窒素原子のとき、 $-Y-X$ で



Xが硫黄原子のとき、 $-Y-X$ で



Xが酸素原子のとき、 $-Y-X$ で



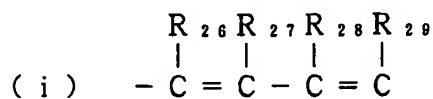
を示し、

R_2 は電子吸引基を示し（但し、ニトロ、シアノ及びトリフロロアセチルを除く）、

R_1 および $R_3 \sim R_{25}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよい低級アルキル、

を示す。

又、Yは、Xが炭素原子のとき、 $-Y-X$ で



を示し、

R_2 は置換されてもよい複素環カルボニルを示し（但し、フランカルボニル、チオフェンカルボニル及びピリジンカルボニルを除く）、

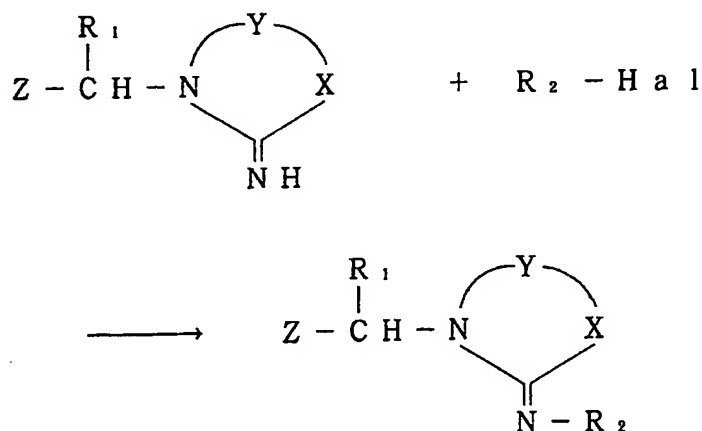
$R_{26} \sim R_{29}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよい低級アルキルを示す。）で表わされる化合物、その製造方法及び殺虫剤である。

R_2 で表わされる電子吸引基としては、たとえば、アルコキシカルボニル（たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の C_{1-4} アルコキシカルボニル等）、

C₆₋₁₀アリールカルボニル（たとえばフェニルカルボニル等）、複素環カルボニル（たとえばピリジンカルボニル、チオフェンカルボニル、ピラジンカルボニル等）、たとえばハロゲン（C l, B r等）等で置換されていてもよいC₁₋₄アルキルスルホニル（たとえばメチルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル、エチルスルホニル等）、スルファモイル、たとえばハロゲン（C l, B r等）等で置換されていてもよいC₁₋₄アシル（たとえばアセチル、トリクロロアセチル等）、カルバモイル、等が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の化合物の製造方法は次の通りである。



Hal はハロゲン原子を示し、Z, X, Y, R₁, R₂ は前記と同じ意味を示す。アセトニトリル、メチルエチルケトン、アセトン、DMFなどの不活性溶媒中、脱酸剤として、トリエチルアミン、NaH, Na₂CO₃, K₂CO₃などが用いられ、一般的に室温から溶媒の沸点までの加熱

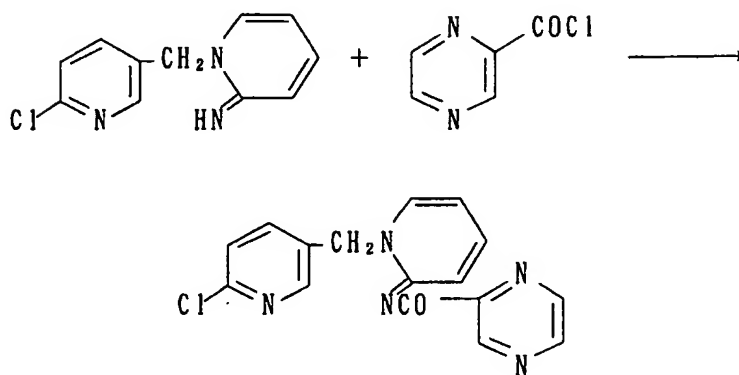
することにより合成することができる。

本発明化合物の構造は、IR, NMR, MS等から決定した。

次に実施例を挙げて、本発明化合物を更に具体的に説明する。

実施例 1

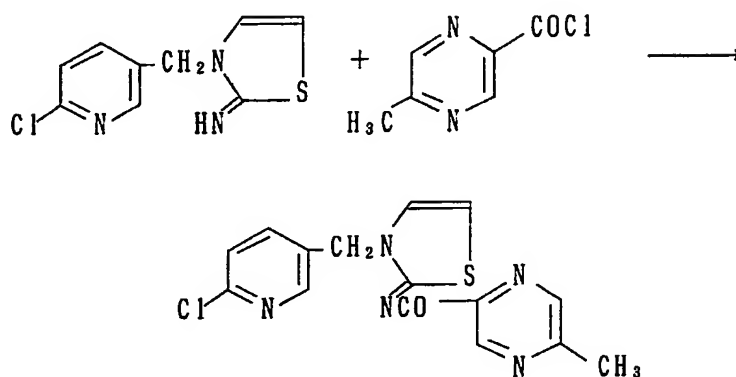
1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-(ピラジンカルボニルイミノ)-1,2-ジヒドロピリジン
(化合物番号1) :



アセトニトリル 30 ml中に1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-イミノ-1,2-ジヒドロピリジン 1.5 g、ピラジンカルボニルクロライド 1.2 gとトリエチルアミン 1.4 gを加え3時間還流した。反応終了後アセトニトリルを留去し、得られたオイル状物をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物 1.4 gを得た。

実施例 2

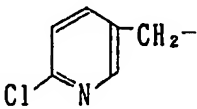
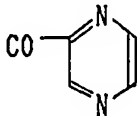
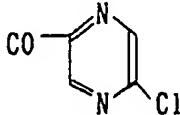
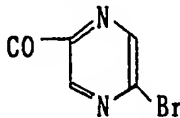
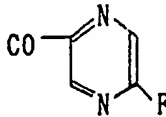
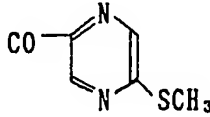
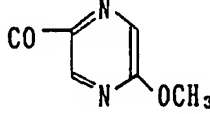
3 - (2 - クロロ - 5 - ピリジルメチル) - 2 - (5 -
 メチル - 2 - ピラジンカルボニルイミノ) - 2,3 - ジ
 ヒドロチアゾール (化合物番号 152)



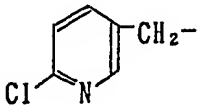
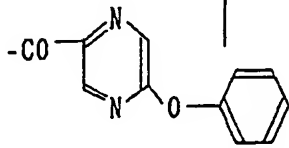
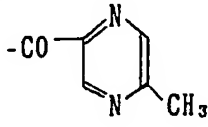
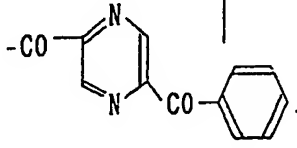
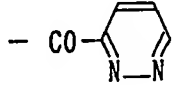
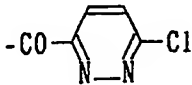
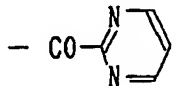
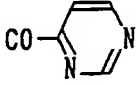
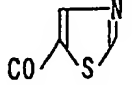
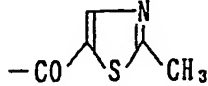
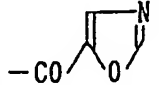
アセトニトリル 30 ml 中に 3 - (2 - クロロ - 5 - ピ
 リジルメチル) - 2 - イミノ - 2,3 - ジヒドロチアゾー
 ル 1.5 g、5 - メチル - 2 - ピラジンカルボニルクロラ
 イド 1.1 g とトリエチルアミン 0.9 g を加え 3 時間還流
 した。反応終了後アセトニトリルを留去し、得られたオ
 イル状物をカラムクロマトグラフィーにより分離精製す
 ることにより目的物 1.6 g を得た。m.p. 205 - 206
 °C

上記実施例を含め、本発明化合物を第 1 表に示す。

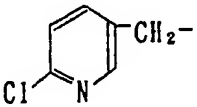
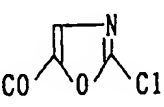

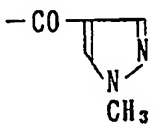
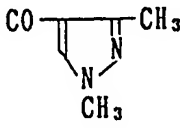
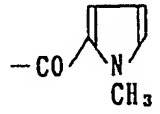
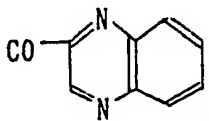
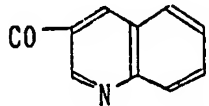
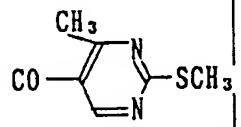
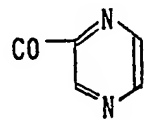
第 1 表

化合物 番号	構造式			物理恒数 () m.p. ℃
	$ \begin{array}{c} R_1 \\ \\ Z - CH - N \begin{array}{c} \diagup Y \diagdown \\ \diagdown N - R_2 \diagup \end{array} X \end{array} $	$-Y-X$	R_2	
1		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		[194—196]
2	"	"		[207—208]
3	"	"		
4	"	"		
5	"	"		
6	"	"		

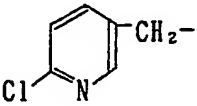
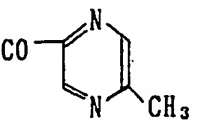
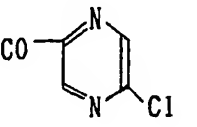
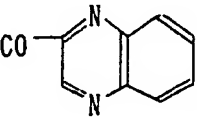
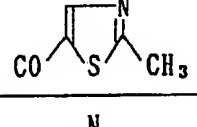
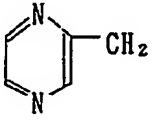
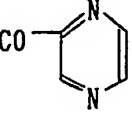
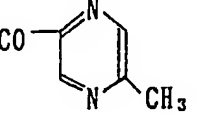
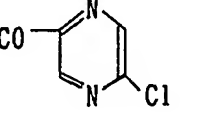
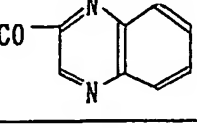
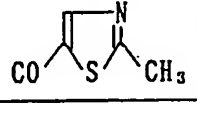
第 1 表 (続き)

7		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		
8	"	"		[220 up]
9	"	"		[148 -150]
10	"	"		
11	"	"		
12	"	"		
13	"	"		
14	"	"		
15	"	"		[158 -159]
16	"	"		

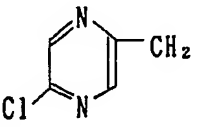
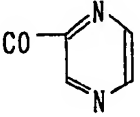
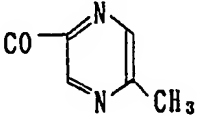
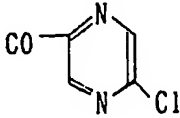
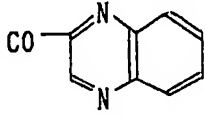
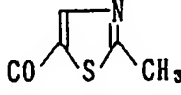
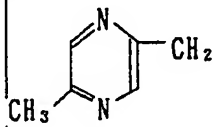
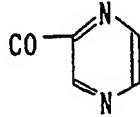
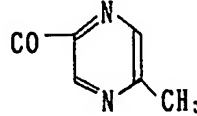
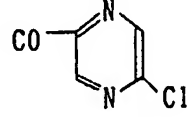
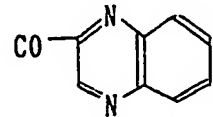
第 1 表 (続き)

17		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		
18	"	"		
19	"	"		
20	"	"		$n_D^{26} 1.6085$
21	"	"		
22	"	"		[218-220]
23	"	"		[172-173]
24	"	"		[151-153]
25	"	"		

第 1 表 (続き)

26		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		
27	"	"		
28	"	"		
29	"	"		
30		"		
31	"	"		
32	"	"		
33	"	"		
34	"	"		

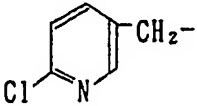
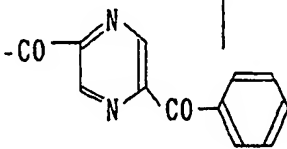
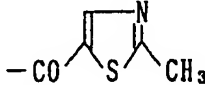
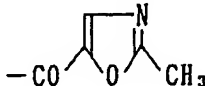
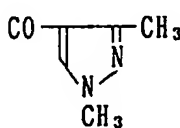
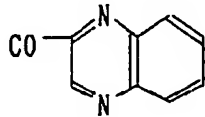
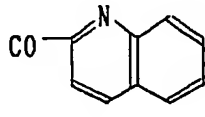
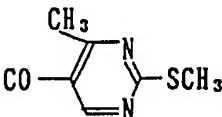
第 1 表 (続き)

35		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$		
36	"	"		
37	"	"		
38	"	"		
39	"	"		
40		"		[185-188]
41	"	"		
42	"	"		
43	"	"		

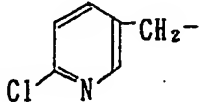


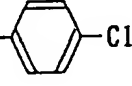
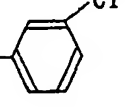
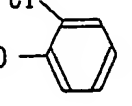
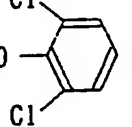
第 1 表 (続き)

44		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$		
45		"		[173 - 175 dec]
46	"	"		
47	"	"		
48	"	"		
49	"	"		
50		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$		
51	"	"		
52	"	"		

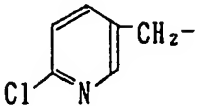
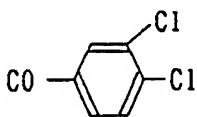
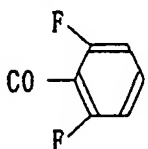
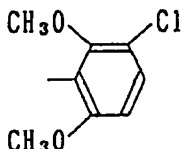
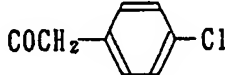

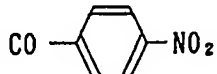
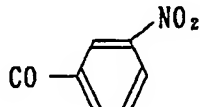
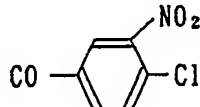
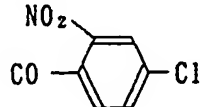
第 1 表 (続き)

53		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$		
54	"	"		
55	"	"		
56	"	"		
57	"	"		
58	"	"		
59	"	"		
60	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$	$-\text{CHO}$	
61	"	"	COCH_3	
62	"	"	$\text{COCH}_2\text{OCH}_3$	
63	"	"	COCH_2Cl	

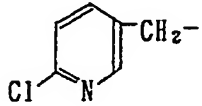
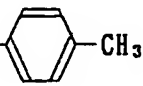
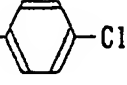
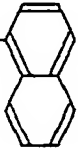
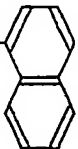
第 1 表 (続き)

64		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$	COC_2H_5	
65	"	"	$\text{COCH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
66	"	"	$\text{COC}_3\text{H}_7(\text{n})$	
67	"	"	$\text{COCH}=\text{CH}_2$	
68	"	"	CO 	
69	"	"	CO 	
70	"	"	CO 	
71	"	"	CO 	
72	"	"	CO 	
73	"	"	CO 	

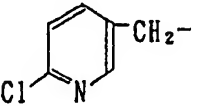


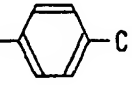
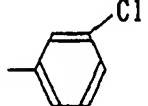
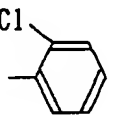
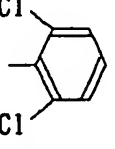
第 1 表 (続き)

74		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
75	"	"		
76	"	"		
77	"	"		
78	"	"		
79	"	"		
80	"	"		
81	"	"		
82	"	"		
83	"	"	$\text{SO}_2 \text{CH}_3$	[167-168]

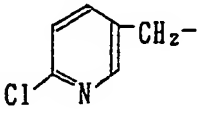
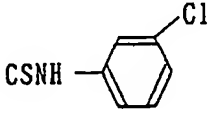
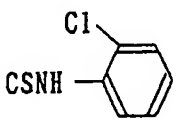
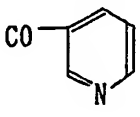
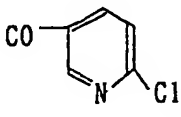
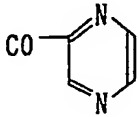
第 1 表 (続き)

84		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	
85	"	"	$\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	
86	"	"	$\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	
87	"	"	$\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	
88	"	"	SO_2CF_3	
89	"	"	SO_2 	
90	"	"	SO_2 	
91	"	"	SO_2 	
92	"	"	SO_2 	
93	"	"	CONHCH_3	(95-97)

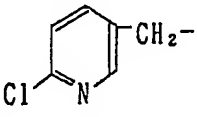
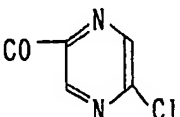
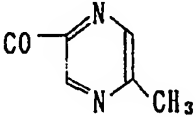
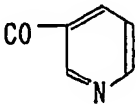
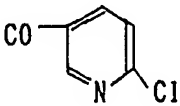
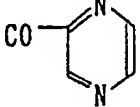
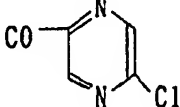
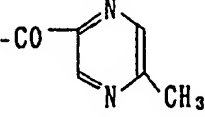
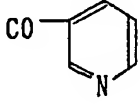
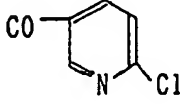
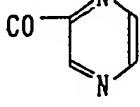
第 1 表 (続き)

94		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$	CONHC_2H_5	
95	"	"	$\text{CONHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
96	"	"	$\text{CONHC}_4\text{H}_9(t)$	
97	"	"	CONH 	
98	"	"	CONH 	
99	"	"	CONH  Cl	[153 - 154]
100	"	"	CONH  Cl	
101	"	"	CONH  Cl	
102	"	"	CONH  Cl Cl	(70-71)
103	"	"	CSNHCH_3	

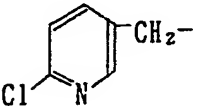
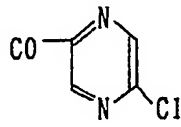
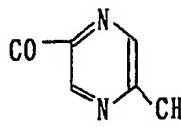
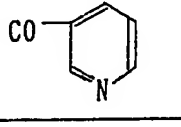
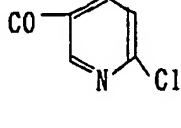
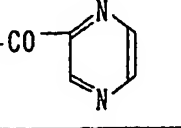
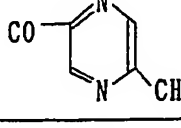
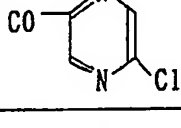
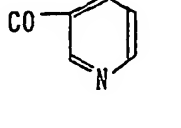
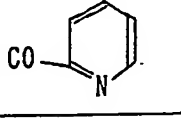
第 1 表 (続き)

104		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$	CSNHC_2H_5	
105	"	"	$\text{CSNHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
106	"	"	$\text{CSNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	
107	"	"		
108	"	"		
109	"	"	$\text{CSNHCOCOC}_2\text{H}_5$	
110	"	"	COCOC_2H_5	
111	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}=\text{S} \end{array}$		
112	"	"		
113	"	"		(153- 156dec)

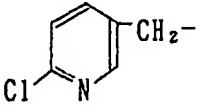
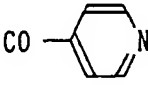
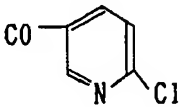
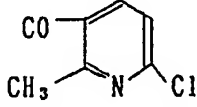
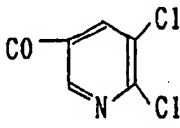
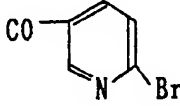
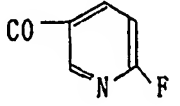
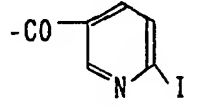
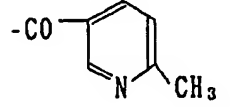
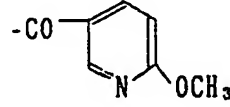
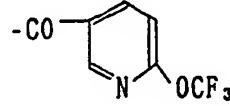
第 1 表 (続き)

114		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}=\text{S} \end{array}$		
115	"	"		{185- 188dec}
116	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{S} \end{array}$		
117	"	"		
118	"	"		{193- 195dec}
119	"	"		
120	"	"		
121	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{S} \end{array}$		
122	"	"		
123	"	"		{210°C up}

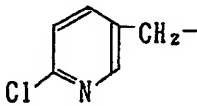
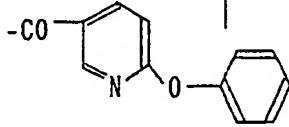
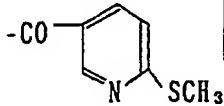
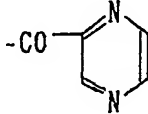
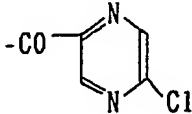
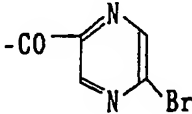
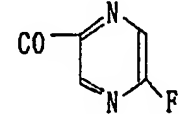
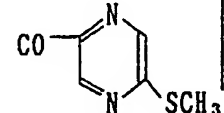
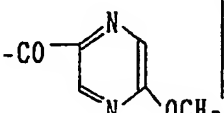
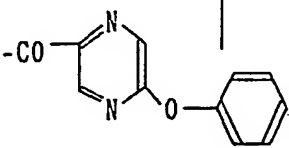
第 1 表 (続き)

124		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{S} \end{array}$		
125	"	"		
126	"	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}=\text{C}-\text{S} \end{array}$		
127	"	"		
128	"	"		
129	"	"		
130	"	"		
131	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		[151-153]
132	"	"		

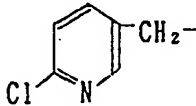
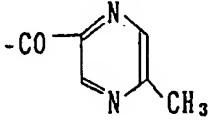
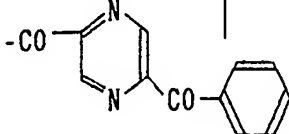
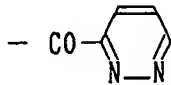
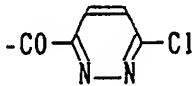
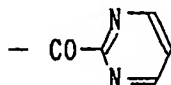
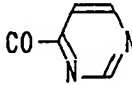
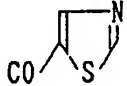
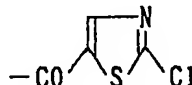
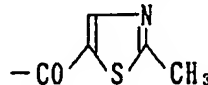
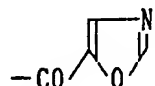
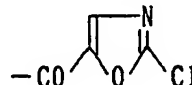
第 1 表 (続き)

133		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		[164 - 165]
134	"	"		[157 - 158]
135	"	"		
136	"	"		
137	"	"		
138	"	"		
139	"	"		
140	"	"		
141	"	"		
142	"	"		

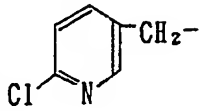
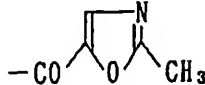
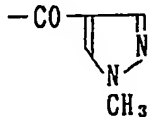
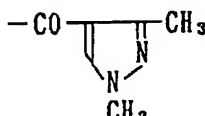
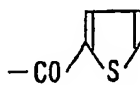
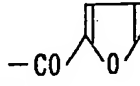
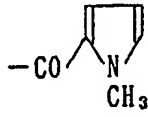
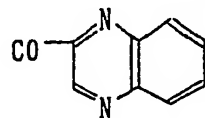
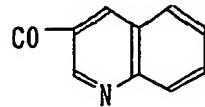
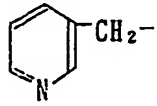
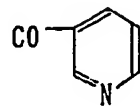
第 1 表 (続き)

143		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
144	"	"		
145	"	"		[220° up]
146	"	"		[186-187]
147	"	"		
148	"	"		
149	"	"		
150	"	"		
151	"	"		

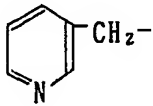
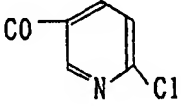
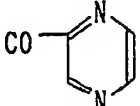
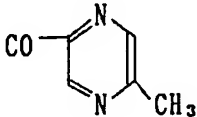
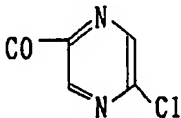
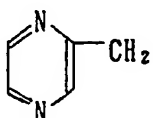
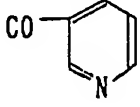
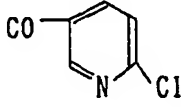
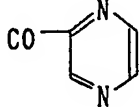
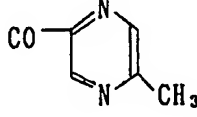
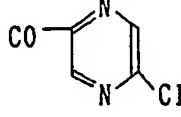
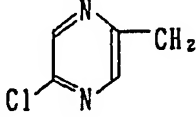
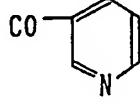
第 1 表 (続き)

152		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		[205 - 206]
153	"	"		
154	"	"		
155	"	"		
156	"	"		
157	"	"		
158	"	"		
159	"	"		
160	"	"		[181 - 183]
161	"	"		
162	"	"		

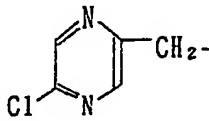
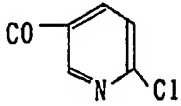
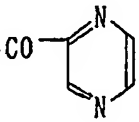
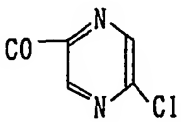
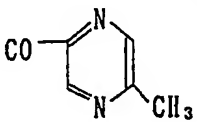
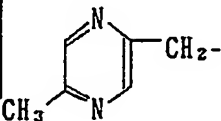
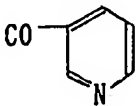
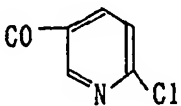
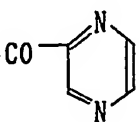
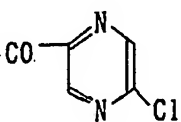
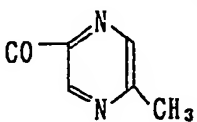
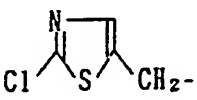
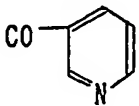
第 1 表 (続き)

163		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
164	"	"		
165	"	"		
166	"	"		
167	"	"		
168	"	"		
169	"	"		
170	"	"		
171		"		

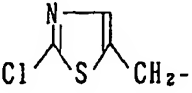
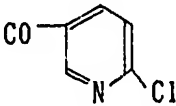
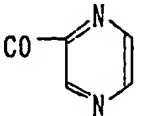
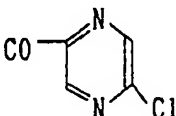
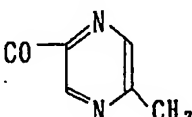
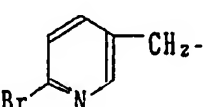
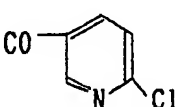
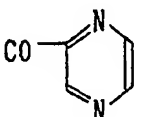
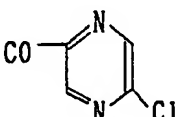
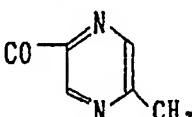
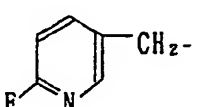
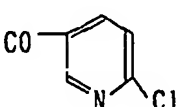
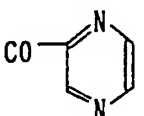
第 1 表 (続き)

172		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
173	"	"		
174	"	"		
175	"	"		
176		"		
177	"	"		
178	"	"		
179	"	"		
180	"	"		
181		"		

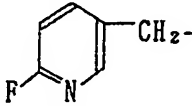
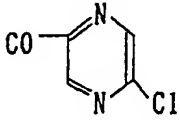
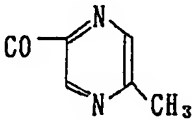
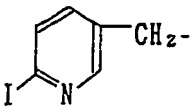
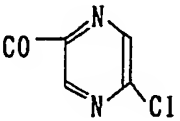
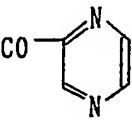
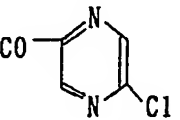
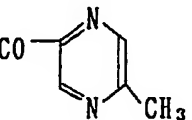
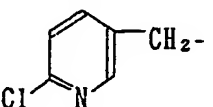
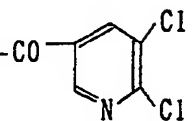
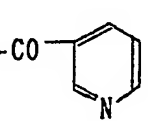
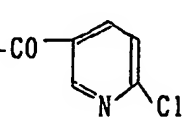
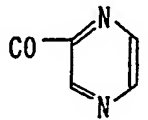
第 1 表 (続き)

182		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
183	"	"		
184	"	"		
185	"	"		
186		"		
187	"	"		
188	"	"		
189	"	"		
190	"	"		
191		"		

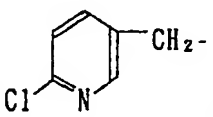
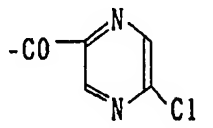
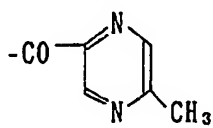
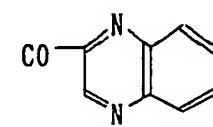
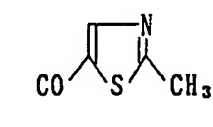
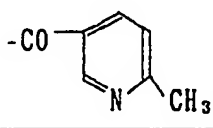
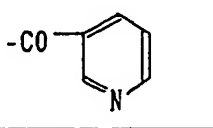
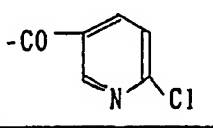
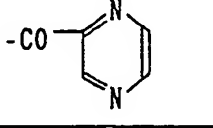
第 1 表 (続き)

192		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
193	"	"		[155- 157dec]
194	"	"		
195	"	"		
196		"		
197	"	"		
198	"	"		
199	"	"		
200		"		
201	"	"		

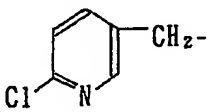
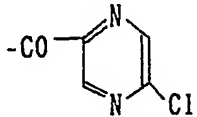
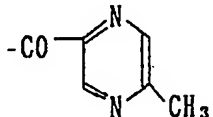
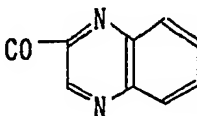
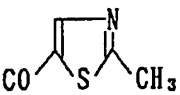
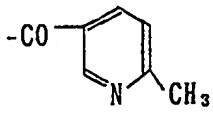
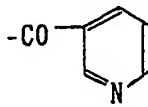
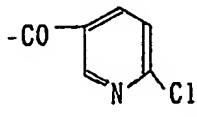
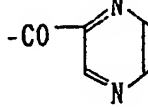
第 1 表 (続き)

202		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
203	"	"		
204		"		
205	"	"		
206	"	"		
207	"	"		
208		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$		
209	"	"		
210	"	"		
211	"	"		

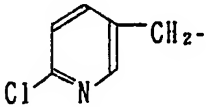
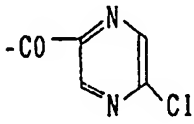
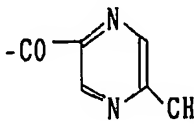
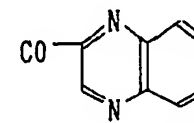
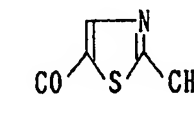
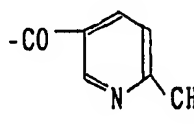
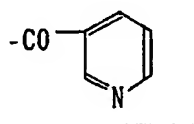
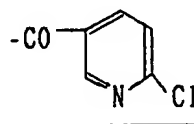
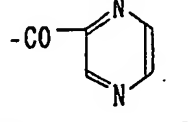
第 1 表 (続き)

212		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$		
213	"	"		
214	"	"		
215	"	"		
216	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
217	"	"	SO_2CH_3	
218	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$		
219	"	"		
220	"	"		
221	"	"		

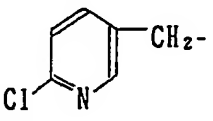
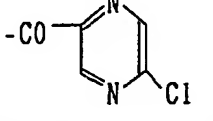
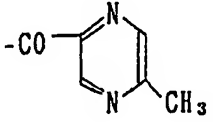
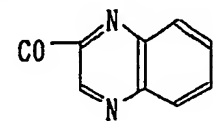
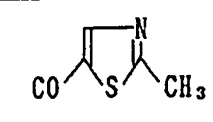
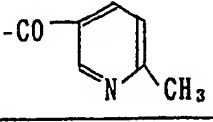
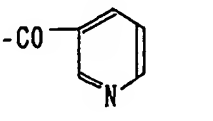
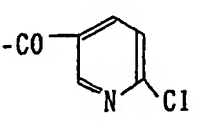
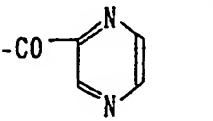
第 1 表 (続き)

222		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$		
223	"	"		
224	"	"		
225	"	"		
226	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
227	"	"	SO_2CH_3	
228	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$		
229	"	"		
230	"	"		
231	"	"		

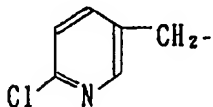
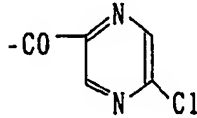
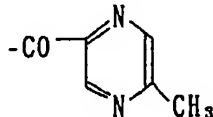
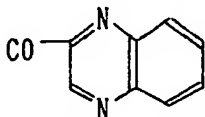

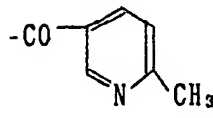
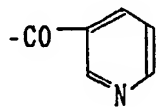
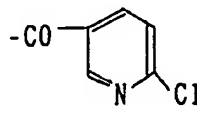
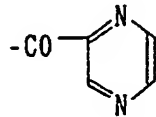
第 1 表 (続き)

232		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$		
233	"	"		
234	"	"		
235	"	"		
236	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
237	"	"	SO_2CH_3	
238	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}$		
239	"	"		
240	"	"		
241	"	"		

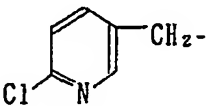
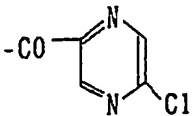
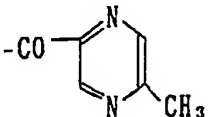
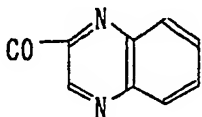
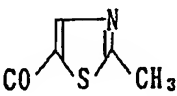
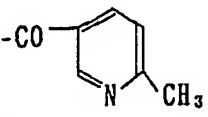
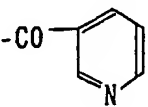
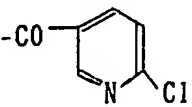
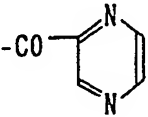
第 1 表 (続き)

242		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-$		
243	"	"		
244	"	"		
245	"	"		
246	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
247	"	"	SO_2CH_3	
248	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$		
249	"	"		
250	"	"		
251	"	"		

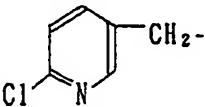
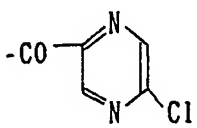
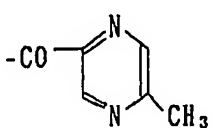
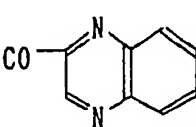
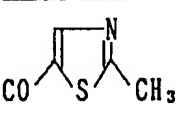
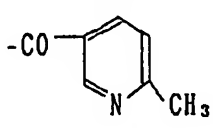
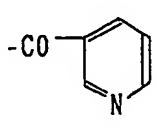
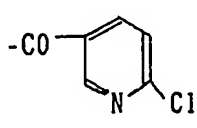
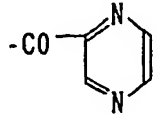
第 1 表 (続き)

252		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$		
253	"	"		
254	"	"		
255	"	"		
256	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
257	"	"	SO_2CH_3	
258	"	$-\text{CH}=\text{CHO}$		
259	"	"		
260	"	"		
261	"	"		

第 1 表 (続き)

262		$-\text{CH}=\text{CHO}$		
263	"	"		
264	"	"		
265	"	"		
266	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
267	"	"	SO_2CH_3	
268	"	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
269	"	"		
270	"	"		
271	"	"		[163-165]

第 1 表 (続き)

272		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$		
273	"	"		
274	"	"		
275	"	"		
276	"	"	$\text{CSNHCOOC}_2\text{H}_5$	
277	"	"	SO_2CH_3	
278	"	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S} \end{array}$		
279	"	"		
280	"	"		
281	"	"		[109-111]

第 1 表 (続き)

282		$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ -\text{N}=\text{C}-\text{S} \end{array}$		
283	"	"		
284	"	"		
285	"	"		
286	"	"	CSNHCOOC ₂ H ₅	
287	"	"	SO ₂ CH ₃	
288		"		[138-139]

本発明の殺虫剤は、一般式〔I〕で表わされる化合物を有効成分として含有するものであり、有効成分化合物の純品のままでも使用できるが、通常、一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、水溶剤、粉剤、乳剤、粒剤、フロアブル、燻煙剤、燻蒸剤等の形態で使用される。添加剤及び担体としては、固型剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、磷灰石、石膏、タルク、ベントナイト、クレイ等の鉱物性微粉末、安息香酸ソーダ、尿素、芒硝等の有機および無機化合物が使用される。

液体の剤型を目的とする場合は、植物油、鉱物油、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において、均一なかつ安定な形態をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤、水溶液、フロアブル剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粉剤、粒剤はそのまま、植物に散布する方法で使用される。

なお、本発明化合物は単独でも十分有効であることはいうまでもないが、各種の殺虫剤、殺ダニ剤及び殺虫剤と混合して使用することもできる。

本発明化合物と混合して使用できる殺ダニ剤や殺虫剤

の代表例を以下に示す。

殺ダニ剤（殺菌剤）：

クロルベンジレート、クロルプロピレート、プロクロノール、フェニソプロモレート、ジコホル、ジノブトン、ビナパクリル、クロルフェナミジン、アミトラズ、BPPS、PPPS、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタスズ、ポリナクチン、キノメチオネート、チオキノックス、CPCBS、テトラジホン、カヤサイド、アベルメクチン、クロフェンテジン、フルベンツミン、フルフェノクスロン、BCPE、シヘキサチン、ピリダベン、フェンピロキシメート、フェナザクイン（fenazaquin）、チオファネートメチル、ベノミル、チウラム、IBP、EDDP、フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、TPN、キャプタン、ポリオキシシン、ブラストサイジンS、カスガマイシン、バリダマイシン、トリシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキシド、メプロニル、フルトラニン、ペンシクロン、イプロジオン、ヒメキサゾール、メタラキシル、トリフルミゾール、ジクロメジン、テクロフタラム、ピンクロゾリン、プロシミドン、ピテルタノール、トリアジメホン、プロクロラズ、ピリフェノックス、フェナリモル、フェンプロピモルフ、トリホリン、メタラキシル、オキシカルボキシシン、ペフラゾエート、ジクロメジン、フルアジナム、オキサジキシル、エトキノラック、TPTH、プロパモカーブ、ホセチル、ジヒドロストレプトマイシン、アニラジン、ジチアノン、ジエト

フェンカルブ、

有機燐及びカーバメイト系殺虫剤（殺ダニ剤）：

フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、ESP、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、ジブテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルボス、アセフェート、EPBP、ジアリホール、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、ピラクロホス、モノクロトホス、アルディカーブ、プロボキスル、メソミル、BPMC、MTMC、ナック、カルタップ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、ピリミカーブ、エチオフェンカルブ、フェノキシカルブ、チオジカルブ、サリチオン、カルボフラン、メルトカルブ

ピレスロイド系殺虫剤（殺ダニ剤）：

ペルメトリン、シペルメトリン、デカメスリン、フェンバレレート、フェンプロパトリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメトリン、ジメスリン、プロパスリン、ピフェンスリン、プロスリン、フルバリネート、シフルトリン、シハロトリン、フルシトリネート、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、シラフルオフエン、

ベンゾイルフェニルウレア系その他の殺虫剤：

ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、ブプロフェジン、ピリプロキシフェン、機械油。

次に製剤の実施例を示すが、添加する担体、界面活性剤等はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 3 乳剤

本発明化合物	1 0 部
アルキルフェニルポリオキシエチレン	5 部
ジメチルホルムアミド	5 0 部
キシレン	3 5 部

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳濁液として散布する。

実施例 4 水和剤

本発明化合物	2 0 部
高級アルコール硫酸エステル	5 部
珪藻土	7 0 部
シリカ	5 部

以上を混合して微粉に粉碎し、使用に際し水で希釈して懸濁液として散布する。

実施例 5 粉剤

本発明化合物	5 部
タルク	9 4. 7 部
シリカ	0. 3 部

以上を混合粉碎し、使用に際してはそのまま散布する。

実施例 6 粒剤

本発明化合物	5 部
クレー	7 3 部
ベントナイト	2 0 部

ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩 1 部

リン酸ナトリウム 1 部

以上を造粒し、使用に際してはそのまま施用する。

産業上の利用可能性

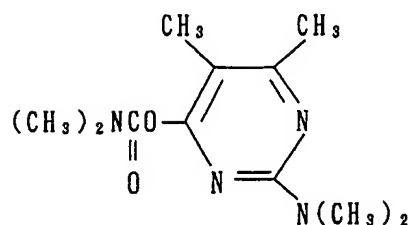
試験例 1 ワタアブラムシに対する効力

3 寸鉢に播種した発芽後 10 日を経過したキュウリにワタアブラムシを一区あたり 30 ～ 50 頭小筆を用いて接種した。1 日後に傷害虫を取り除いて前記薬剤の実施例 3 に示された乳剤の処方に従い化合物濃度が 125ppm になるように水で希釈した薬液を散布した。温度 25℃、湿度 65% 恒温室内に置き、7 日後に生虫数を数え、無処理区との比較から防除率を求めた。結果を第 2 表に示した。

第 2 表

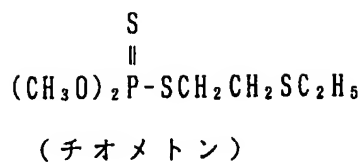
化 合 物 番 号	7 日 後 防 除 率
	125ppm (%)
1	100
2	100
8	100
9	100
15	100
20	100
22	100
23	100
40	100
45	100
83	100
93	100
113	100
115	100
118	100
123	100
131	100
133	100
134	100
145	100
146	100
152	100
160	100
271	100
対照化合物 A	0
対照化合物 B	100

対照化合物 A :



(ピリミカーブ)

対照化合物 B :



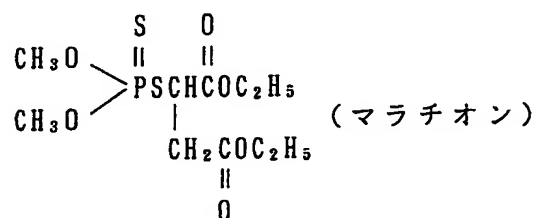
試験例 2 ツマグロヨコバイに対する効力

発芽後 7 日を経過したイネ幼苗を、前記薬剤の実施例 3 に示された乳剤の処方に従い、化合物濃度が 1 2 5 ppm になるように水で希釈した薬液に 3 0 秒間浸漬した。風乾後、処理苗を試験管に入れ、有機燐剤、カーバメイト剤抵抗性系統のツマグロヨコバイ 3 令幼虫 1 0 頭を接種した。ガーゼで蓋をして、温度 2 5 ℃、湿度 6 5 % の恒温室内に置き、5 日後に殺虫率を調べた。結果を第 3 表に示した。

第 3 表

化 合 物 番 号	5 日 後 殺 虫 率 125ppm (%)
1	100
2	100
8	100
15	100
20	100
22	100
24	100
40	100
45	100
83	100
93	100
113	100
115	100
118	100
123	100
134	100
145	100
146	100
152	100
160	100
271	100
対 照 化 合 物 C	0

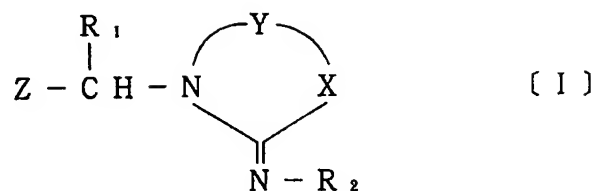
対 照 化 合 物 C :



本発明化合物はヨトウムシ、コナガ、アブラムシ、ツマグロヨコバイ、トビイロウンカなど、各種の害虫に高い殺虫活性を示す。又、近年コナガ、ウンカ、ヨコバイ、アブラムシ等多くの害虫において有機リン剤、カーバメイト剤に対する抵抗性が発達し、それら薬剤の効力不足問題を生じており、抵抗性系統の害虫にも有効な薬剤が望まれている。本発明化合物は感受性系統のみならず、有機リン剤、カーバメイト剤抵抗系系統の害虫にも優れた殺虫効果を有する薬剤である。

請 求 の 範 囲

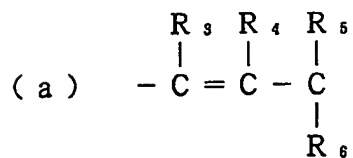
1. 一般式〔I〕



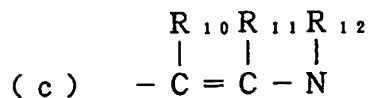
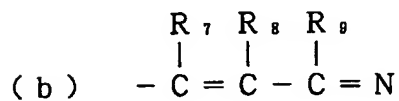
〔式中、Zは置換されてもよい窒素含有5もしくは6員のヘテロ環を、

X は、炭素、窒素、硫黄、酸素原子を示し、

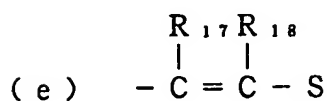
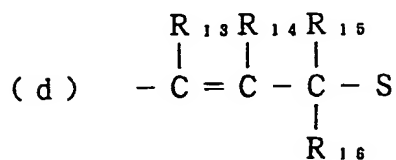
Y は、X が炭素原子のとき、 $-Y-X$ で

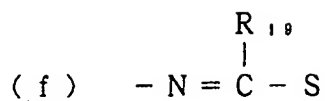


Xが窒素原子のとき、 $-Y-X$ で

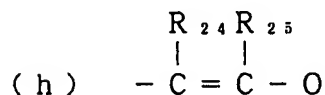
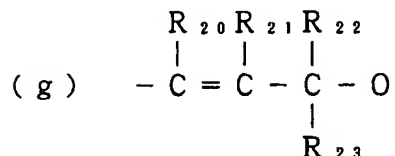


Xが硫黄原子のとき、 $-Y-X$ で





Xが酸素原子のとき、 $-Y-X$ で

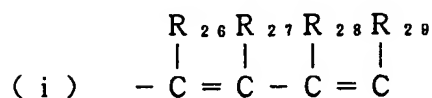


を示し、

R_2 は電子吸引基を示し（但し、ニトロ、シアノ、トリフロロアセチルを除く）、

R_1 および $R_3 \sim R_{25}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよい低級アルキル、を示す。

又、Yは、Xが炭素原子のとき、 $-Y-X$ で

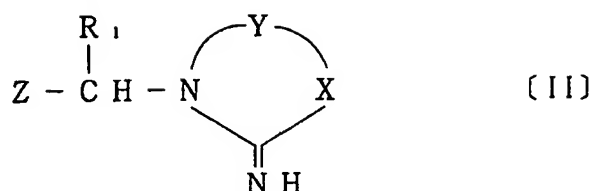


を示し、

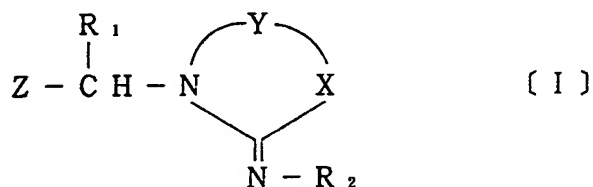
R_2 は置換されてもよい複素環カルボニルを示し（但し、フランカルボニル、チオフェンカルボニル及びピリジンカルボニルを除く）、

$R_{26} \sim R_{29}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよい低級アルキルを示す。）で表わされる化合物又はその塩。

2. 一般式〔II〕

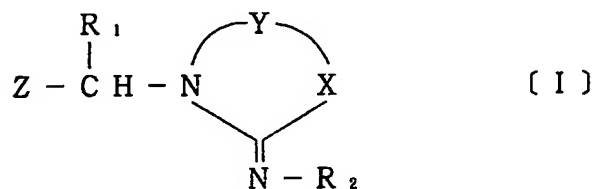


(式中、Z、R₁、X、Yは前記と同じ意味を示す。)
 で表わされる化合物とR₂-Hal (式中、Hal、R₂は
 前記と同じ意味を示す。) で表わされる化合物とを反応
 させることを特徴とする一般式〔I〕



(式中、Z、X、Y、R₁、R₂は前記と同じ意味を示
 す。) で表わされる化合物の製造方法。

3. 一般式〔I〕



(式中、Z、X、Y、R₁、R₂は前記と同じ意味を示
 す。) で表わされる化合物の1種又は2種以上を有効成
 分として含有することを特徴とする殺虫剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00283

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C07D213/81, C07D401/06, C07D413/06, C07D413/14, C07D417/06, C07D417/14, C07D401/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07D213/81, C07D401/06, C07D401/14, C07D413/06, C07D413/14, C07D417/06, C07D417/14	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 3,622,585 (Parke, Davis and Co.), November 23, 1971 (23. 11. 71)	1-3
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
May 21, 1992 (21. 05. 92)		June 9, 1992 (09. 06. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92/00283

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ 007D213/81, 007D401/06, 007D413/06, 007D413/14, 007D417/06, 007D417/14, 007D401/14		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分類体系	分類記号	
IPO	007D213/81, 007D401/06, 007D401/14, 007D413/06, 007D413/14, 007D417/06, 007D417/14	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の ※ カテゴリ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	US, A, 3,622,585 (Parke, Davis and Co.) 23. 11月. 1971 (23. 11. 71)	1-3
<p>※引用文献のカテゴリ</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に及ぼす文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21. 05. 92	09.06.92	
国際調査機関	権限のある職員	406701
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	赤坂 信一

WO9215564

**Title:
NOVEL HETEROCYCLIC COMPOUND**

Abstract:

A compound represented by general formula (I), a process for producing the same, and an insecticide containing the same: wherein Z represents a 5- or 6-membered nitrogenous hetero-cyclic group which may be substituted; X represents carbon, nitrogen, sulfur or oxygen; Y represents -CR₃=CR₄-CR₅R-, etc.; R₂ represents an electron drawing group except for nitro, cyano and trifluoroacetyl; R₁ and R₃ to R₆ represent each hydrogen, halogen or lower alkyl which may be substituted.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.